PRODUCTION OF MODIFIED EPOXIDIZED CYCLIZED DIENE RESIN

Publication number: JP61136504 Publication date: 1986-06-24

Inventor:

NAKAZAWA MASAHIKO; NAKAYAMA MUTSUMI;

OKUBO YOSHIAKI

Applicant:

ASAHI DENKA KOGYO KK

Classification:

- international:

C08F8/00; C08F8/08; C08F8/14; C09D113/00;

C09D163/08; C08F8/00; C09D113/00; C09D163/08;

(IPC1-7): C08F8/08

- european:

Application number: JP19840259009 19841207 Priority number(s): JP19840259009 19841207

Report a data error here

Abstract of JP61136504

PURPOSE:To product the titled resin which itself has a film-forming property and is excellent in oil resistance, heavy oil resistance and gasoline resistance, by heating a specified epoxidized cyclized diene resin in the presence of a carboxyl group-containing organic acid. CONSTITUTION:A diene resin (e.g., polyisoprene polymer of an average MW of 5,000-150,000 and a cis-1,4-bond content >=70% is heated in the presence of a Friedel-Crafts catalyst in an aromatic hydrocarbon solvent until the degree of cyclization reaches 10-70%. To the obtained cyclized diene resin, 0.02-2.0mol, per double bond of the resin, of aqueous H2O2 of a concentration >=30wt% is added, and the resin is epoxidized at 50-90 deg.C in the presence of a lower carboxylic acid in an inert solvent or a chlorinate or aromatic hydrocarbon solvent to obtain an epoxidized cyclized diene resin of an oxirane oxygen content >=0.5%. This resin is heated at 70-150 deg.C for 2-12hr in the presence of an organic acid having at least one carboxyl group (e.g., benzoic acid).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

gg 日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61 - 136504

Dint Cl.

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和61年(1986)6月24日

C 08 F 8/08

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

公発明の名称 変性エポキシ化環化ジェン系樹脂の製造法

到特 関 昭59-259009

20出 顧 昭59(1984)12月7日

砂発明者 中沢 正彦 第

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社

内

⁶ 砂発 明 者 中 山 **陸**

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社

内

⑪発 明 者 大 久 保 義 敬

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社

内

和出 題 人 旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

の代理人 弁理士 古谷 馨

明 細 有

1. 発明の名称

変性エポキシ化環化ジェン系樹脂の製造法

2 特許請求の範囲

平均分子量 5000 - 150000 のジェン系樹脂を、 酸化し、次いでエポキシ化して得られる、オキ ション酸素 0.5 %以上有するエポキシ化環化ジェン系機脂を、少なくとも1個のカルポキシル 基を有する有機酸の存在下に加熱処理すること を特徴とする変性エポキシ化理化ジェン系樹脂 の製造法。

3. 発明の詳細を説明

〔 童菜上の利用分野〕

本発明は、変性エポキシ化嚢化ジェン系樹脂の製造法に関する。

詳しくは本発明は、単独で強膜形成能を有し、耐油性、耐重油性、耐ガンリン性の良好を、色材用(益料、印刷インや等)に特に適した変性・エボヤン化裂化ジエン系樹脂の製造法に関する

ものである。

[従来の技術とその問題点]

ツェン系樹脂、例えば低分子量ポリインプレン重合体は、不活性有機溶剤の存在下で 5 フッ 化ホウ素のようなフリーデルクラフン放媒は 研究、フツ酸、スルホン酸などの強酸を放媒量 加え、加熱することにより容易に現化され、得られた强化ポリインブレン重合体は金属などへの接着性、耐寒品性及び耐摩耗性に優れた特長を有しており、途科、印刷インキ用ビヒクルとして利用される。

しかしながら、低分子量理化ポリイソブレン 重合体は、悪化率により、強料、印刷インキビ とクルとしての強膜形成能が異なる。一般に悪 化度が高くなるに従い、強固な整膜形成能を有 するが反面硬く胞くなり、可撓性、接着性に欠 ける。そのため種々の可盟剤及び樹脂などの改 質剤との併用が試みられるが、相容性に乏しく ごく限られた改質剤しか任意に併用できない離 点がありその使用範囲が限定される。また強膜 しかしながら、低分子量エポキン化限化ポリインプレン取合体が盛料ビヒクルとして、ケミカルブラント橋架及び船舶などの鉄鋼構築物に使用された場合、耐油性、耐重油性、及び耐ガソリン性などの汚染に対する耐久性が著しく劣り、保護盤膜として、充分満足のできるものではない。

を出発物質として母化反応、エポキシ化反応を行ない、次いで少なくとも1個のカルポキシル基を有する有機酸の存在下に該エポキシ化理化 取合体を加熱処理する5段階を経由することにより得られる。

又 ミクロ構造としては、変性エポキシ化類化ポリインプレン食合体が益膜形成能を有してい

[・問題点を解決するための手段]

従つて本発明の目的はこれらの欠点が解析され、且つ単独で塗膜形成能を有する優れた、変性エポキン化環化ジェン系樹脂の製造法を提供することにある。

本発明の変性エポキシ化銀化ジェン系樹脂の製造法は、平均分子量 5000 - 150000 のジェン系樹脂を、最化し、次いでエポキシ化して得られる、オキシラン酸素 0.5 %以上有するエポキシ化銀化ジェン系樹脂を、少なくとも1個のカルポキシル基を有する有機酸の存在下に加熱処理することを特徴とする。

本発明に用いられるジェン系樹脂としては、 プタジェン、インブレン、クロロブレン、1,3 -ペンタジェン等の単独重合体もしくはこれら の共度合体が挙げられるが、最も好ましいもの としてポリイソブレン重合体が挙げられるので、 以下これを例として説明する。

本発明に係る、変性エポキン化環化ポリインプレン重合体は低分子量ポリイソプレン重合体

れば特に制限されるものではないが、反応性及び強膜性能上シス・1,4 結合量 7 0 %以上のものが好ましい。

本発明の変性エポキシ化類化ジェン系樹脂の製造法の第一工程である低分子量ポリイソアレン重合体の環化反応は、 母終生成物である変性 エポキ 公理化ポリインブレン重合体の強膜形成能を付与すると共に強膜強度を向上させる目的

特開昭61-136504 (3)

ようにヨク素価の前失率で定義される。

原料のヨウ素価一級化後のヨウ素化 銀 化 率 = × 100

本発明の取化反応は、現化率が10~70%となるまで行うのが良い。現化率が10%未満では、強度形成能及び強度が不足し、70%を越えると、二重結合が少たくなり次のエポキン化反応において、相対的にエポキン基の導入が低下するので好ましくない。

のため必須の工程である。 現化反応を行わずエボキン化のみで変性した場合、 得られた強健は、 粘着性があり、 強膜形成能が劣る。 このものは他の硬化樹脂を併用することにより使用が可能と考えられるが、 本発明の目的とする単独で生態形成能を有し、且つ耐油性、 耐重油性、 耐ガソリン性の優れた重合体樹脂を得ることは困難である。

我化反応法は、従来より行われている公知の方法が適用される。例えば、低分子量ポリインブレン重合体をペンゼン、トルエン、中心レンスをどの芳香族炭化水素溶媒に溶解し四塩化スス、三塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素の酸、フッ酸は、フッ酸などの強酸の存在下で加熱するとといる。との反応に於て、触媒の種類、反応温度、密剤の使用、反応温度、原応時間などの条件は目的とする重合体の強化率によって任意に避定される。

かかる環化反応の環化率は次の式で示される

せるとによって行われる。この反応に於て過酸化水梁水の量は、環化ポリイソプレン賞合体に没存する二重結合 1 個あたり過酸化水素 0.02~2.0 モル好ましくは 0.3~1.0 モルとなるように配合させるのがよい。また低級カルボン酸としては例えばず酸、酢酸、プロピオン酸などが使用でき、との中でず酸が特に好ましく、その添加量は、現化ポリイソブレン遺合体中に改存する二重結合 1 個当たり、0.0 1~2.0 モル特に 0.0 5~1.5 モルが好ましい。

更にこのエポキン化反応に於て、触線の使用は必ずしも必要ないが、例えば強酸、リン酸、パラトルエンスルホン酸などの触媒やカチオン型イオン交換樹脂性を使用することが中で化反応は、かかる方法のみに限定されるものではなく、例えば、過酢酸、過安息香酸、その他エポキン化反応はオキンラン酸素量が 0.5 %以上となるまで行なりことが必要であり酸素量が 0.5

7は %未満の場合、得られた変性エポキシ環化ポリ インプレン重合体は目的とする耐油性、耐重油 性、耐ガソリン性などの改質効果が乏しいもの となる。との様な観点からより好ましくは、4 %以上が望ましい。

こうして得られたオキシラン酸素 0.5 %以上 有するエポキシ化環化ポリイソブレン重合体を、 更に、少なくとも 1 個のカルポキシル基を有す る有機酸の存在下に加熱処理することによつて、 目的とする変性エポキシ化環化ポリイソブレン 重合体を得ることができる。

即ち、ペンゼン、トルエン、キシレンなどの 芳香族系容群に溶解したオキシラン酸素 0.5 % 以上のエポキン化理化ポリイソブレン重合体に、 少なくとも1個のカルポキシル基を有する、有 機取の存在下、70~150 ℃好ましくは、100 ~140 ℃の温度で 2~1 2 時間の処理を行なつ て、本発明の変性エポキシ化徴化ポリイソブレ ン重合体を得る。

本発明において使用される上記有機酸として

は、安息香酸、メチル安息香酸、エチル安息香 酸、クミン酸、ジメチル安息香酸、トリメチル 安息香醸、ヒドロキシ安息香酸、サルチル酸、 ジヒドロヤン安息香酸、没食子酸、メチルサル チル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル 微、メチルインフォル酸、ペンセントリカルボ ン敵等の芳香族カルポン酸、アクリル酸、クロ トン酸、イソクロトン酸、ピニル酢酸、メタク りん酸、アングリカ酸等の不飽和カルポン酸、 ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イン酪酸、 吉草散、イツ吉草酸、メチル酢酸、ヒパリン酸。 カプロン酸、ヘプタン酸、カブリン酸、ノナン 酸、デカン酸等の超和カルポン酸、メルカプト 酢酸、メルカプトコヘク酸、8メルカプトプロ ピオン酸等のメルカプトカルポン酸、シクロヘ キサンカルポン酸の如き脂漿族カルポン酸、シ ユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ブ タピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライ ン酸、セパリン酸、マレイン酸、フマル酸、メ チルマレイン酸、メチルフマル酸等の二塩基酸、

べて著しく向上する。

更に該加熱処理工程においては、反応促進等の目的で必要に応じ、例えば、エチルアミン、
トリエチルアミン、プロビルアミン、 ジェチル
アミン、エタノールアミン、トリエタノール
ミン、などの脂肪族系アミン、 N - ジメチルペ
ンジルアミン、トリー(ジメチルアミノメチル)
フエノールなどの芳香族系アミン、及びイミダ
ゾール、ペンゾイミダゾール、2 ~ メテル・5
- エテルイミダゾールなどのヘテロ環アミンな
どのアミン触媒を添加してもよい。

本発明の方法によつて得られた変性エポキシ 化環化ポリインブレン重合体は、本来有してい る、接着性、耐候性、耐寒品性及び耐水性など 何ら扱うととなく、改善された耐油性、耐重油 性、耐ガソリン性に優れた特徴を有し、且つ単 独で充分な強膜形成能を有するものである。

本発明の変性エポキシ化類化ポリインプレン 重合体を積々の有機を旗に容解して、あるいは 以下の製造例で示す方法で得られた、変性エポ 樹脂酸、更にこれらの酸の金属塩等を挙げると とができとれらのうち、芳香族一塩基酸が好ま しい。

これらの有機酸の選択、あるいは組合せとオキシラン酸素 0.5 %以上のエポキシ化漿化重合体に対する使用割合は改質目的に応じ、その部
度決定すべきであるが、最終生成物である変性エポキシ化環化ポリインブレン重合体のオキシラン酸素量が 0.5 ~ 1 2 %になる範囲で定めればよい。本発明の目的とする変性エポキシ化環化ポリインプレン重合体のオキシラン酸素量は、接着性、可挽性及び強膜形成能上好ましくは 3 ~ 6 %である。

本発明の加熱処理工程においては、有機酸はエポキン化銀化ポリインプレン重合体と反応するだけでなく、エポキン化限化ポリインプレン重合体に対して触媒的にも働き、設重合体内部又は相互間の反応をも引き起こすとみられ、このようにして変性された眩重合体は、耐油性、耐重油性、耐ガンリン性等が未変性のものに比

本発明のジェン系樹脂は、逸科ビヒクルとして、ケミカルブラント、構架、船舶等の鉄網構築物に使用可能で、特に、耐油性、耐食油性、耐ガンリン性等汚染に対する耐久性が非常によく、保護塗膜として好速である。その他、耐薬

品塗料、一般常温塗料、保全塗料、ブラスチック塗料としても好ましく用いられる。

以上本発明のジェン系樹脂の代表的例としてポリイソブレン重合体について説明したが、ポリイソブレン重合体以外の、ブタジェン、1,3-ペンタジェン等の他のジェン系樹脂もこれに準じて本発明に使用するととが可能である。
(突施例)

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明するが、本発明はとれらの実施例に何ら限定されるものではない。ことで「部」とは、特に記載がない限り重量部をいう。

温度計、提拌機、遺流器を備えた、フラスコにポリイソブレン(分子量 29,000、シス 1・4 結合、Bウ素価 368) 500 部をキシレン 500 部に 溶解し、触線として BF,OEt2 1 部を添加し、強素下で 100 でにて 4 時間現化反応を行なつた。反応終了後、冷却し、 Ca(OH)2 で触媒を中和して伊過により除去し、淡黄色透明な取化ポリイ

酸価 1.7 であつた。 実施例 2

実施例·1·

実施例 1 と同様にポリイソブレン(分子量 49,000、シス 1.4 結合、ヨウ素価 368) 500 部をキシレン 1100 部に容解し提件下で 8 0 でに 丹温し、BF,OBt 2 2.0 % キシレン溶液 5 0 部を約 5 0 分間で満下し、満下後、窒素下で 120 で 4 時間保つた後、環化反応を終了した。反応終了後、冷却し実施例 1 と同様に処理し、炭黄色透明な撥化ポリインブレン溶液を得た。この 6 のを分析した結果、ヨウ素価 255 (固形分) 强化率 3 0.7 % であつた。

更にこの現化ポリインブレン溶液にキシレンを加え設度補正した30%溶液750部を提拌下80℃に昇退し80%半酸9.4部とリン酸0.1部の混合液及び60%過酸化水素水46.2部を約30分間で満下し、満下後間温度にて4時間保つた。反応後pp=7まで水洗し、共沸脱水及び過超して、エポキシ化強化ポリインブレンの50%容数を得た。このものを分析した結果、

ソブレン溶液を得た。 とのものを分析した結果。 ョウ業価 242 (固形分) 理化率 3 4.2 %であつ

更にこの強化ポリイソブレン溶液にキシレンを加えた40%溶液1000部を提拌下80℃に 昇温し、80%半酸26.7部とリン酸0.2部の 混合液及び60%過酸化水素水118.3部を約2 時間で滴下し、核下後、阿温度にて4時間保つ た。反応後、pB=7まで水洗し、共沸脱水及び 漫雑して、エポキシ化強化ポリイソブレンの50 %溶液を得た。

とのものを分析した結果、オキシラン酸素量 4.5%(固形分)であつた。

次にエポキン化理化ポリインブレン50%を 被200部に安息香酸1部とイミダゾール015部 を加え、窒素下で155℃に昇温し、6時間反応 化な行い、淡黄色透明な変性エポキン型化ポリイ ソブレン語液を得た。このものを分析した結果、 不揮発分51.7%、粘度110ポイズ/25℃、 また固形分としてのオキンラン酸素量4.1%、

オキシラン酸素 2.9 % (固形分) であつた。

次にエポキン化環化ポリインプレン 5 0 % 溶 核 200 部に安息音酸 7 部とイミダゾール 0.3 部を加え窒素下で 120 でに昇速し、 6 時間反応を行い炎共福色透明な変性エポキン化酸化ポリインプレン溶液を得た。 このものを分析した結果、不揮発分 5 2.0 %、 粘度 110 ポイズ/ 2 5 で、また固形分としてオキンラン酸素 2.6 %、酸価 1 8.4 であつた。

事 銘 例 3

奥施例2で得られた限化ポリインブレン30% 存該750部に80% 半酸11.5部とリン酸Q1部の混合液及び60% 退酸化水条水88.7部を約1時間で満下し反応温度及び処理条件などは 奥施例2と同様に行い、エポキン化聚化ポリインプレンの50% 溶液を得た。このものを分析した結果、オキシラン酸素4.7% (固形分)であった。

次にエポキン化瑕化ポリインプレン 5 0 名語 液 200 部に安息香酸 1 部とイミダゾール 0.3 部

脂の性能を表 - 1 に示す。

実施例 4

突的例 3 で 初 5 れ た オ キ シ ラ ン 酸 次 4.7 % の エ ポ キ シ 化 酸 化 ポ リ イ ソ ブ レ ン 5 0 % 溶液 200 部 に ア ク リ ル 酸 0.5 部 を 加 え 、 整 業 下 で 155 で に 丹 温 し 、 4 時 間 反 応 を 行 い 、 炎 黄 色 透 明 な 性 エ ポ キ シ 酸 化 ポ リ イ ソ ブ レ ン 溶液 を 得 た 。 こ の も の を 分 析 し た 結 果 、 不 揮 発 分 5 0.5 % 、 粘 度 280 ポ イ ズ / 2 5 で ま た 固 形 分 の オ キ シ ラ ン 酸素 4.5 % 酸 価 1.2 で あ つ た 。

比較例1~3

実施例 1 ~ 3 でそれぞれ得られた、未変性エポキン化理化ポリインブレンを比較例 1 ~ 3 の 街脂とする。

以下とれらの実施例及び比較例で得られた樹

未変性エポキシ化		3 4.2	3 0.7	3 0.7	5 0.7	3 4.2	3 0.7	5 0.7
湿化ポリインプレン	オキシラン酸素(%)	4.5	2.9	4.7	4.7	4.3	2.9	4.7
	変性剤及び	安息香酸	安息香酸	安息香粮	アクリル酸	_	-	
	都 加 量 (wt%)	1	7	1	0.5	_	1 -	-
現化ポリイソアレン	オキシラン酸素(%)	4.1	2.6	4.4	4.5	i –	-	-
	酸価	1.7	1 8.4	1.8	1.2 .	_	-	_
盘 膜	性 能				·			<u> </u>
膜厚	(µ)	3 5	3 5	5 5	3 6	3 4	3 5	8.5
硬 度(鉛筆	三菱uni,荷重 500+)	В	E	В	В	В	B	В
ゴバン目	(/100)	100	95	100	100	100	80	100
屈 曲(チャロ	L 180°)	©	0	O •	©	0	_	•
衛 翠 (1/2/1:	ンチデユポン式 300 r ー 5 0 as)	0	0~0	Ó	۵	0	_	0
工業用ガソリン(Ø	0	(©	×	·×	Δ

突施例 2

実施例 3

実施例 4

0

0

比較例1

Ø

0

0

比較例 2

比較例 3

丧

料 実施例 1

◎:異常なし,○;僅かに変化,△;悪い,×;極めて悪い

@

(24h 茂強)

(7日間)

1. 強装条件

- 1) 盗義ワニス;各種重合体単独50%キシレン溶液(可塑剤なし)
- 2) 盗婪方法; 軟領板(8PCO-8B研除→280 0.6×50×150m/m)にナイフコーターで約Net70μ 盤布

0

3) 乾 練;7日間室温にて自然乾燥

性 (15 W 殺菌灯 48 k 照射)

上記結果から明らかなように、本発明品は、本来有している性能を何ら摂うととなく、 耐ガソリン性及び耐重油性が改善されている。 実施例 5 ~ 1 0

実施例1及び2に準じ、表2に示される条件で、変性エポキン化類化ポリインプレンを得た。また、実施例10で得られた未変性エポキン化限化ポリインプレンを比較例4の樹脂とした。これらの樹脂の物性を表-2に示す。

数 - 2

	K	料 实施例 5	实施例 6	奖施例?	突施例 8	実施例? .	突施例10	比較何 4
使用ポリイン	ブレン分・	子盘 4 7,000	27,000	50,000	2 7,0 0 0	4 7 0,0 0 0	5 0,0 0 0	5 0,0 0 0
未変性エポキシ化	母 化 寒	(%) 5 5	4 5	5 4	2 9	2 1	1 7	1 7
黒化ポリイソブレン	オキシラン酸素	(%) 1.0	3.1	4.5	5.5	8.1	1 2.4	1 2.4
	変 性 剤 及	び一安息省政	p-tert-ブチル 安 息 香 酸	アクリル酸	メタアクリル酸	安息香酸	安息香取	-
変性エポキシ化	1 Mr W 70 /	t%) 7	5	1	0.5	1	• 1	_
銀化ポリイソブレン	オキシラン酸素	(%) 0.7	2.7	4.0	4.8	7.5	1 1.2	· -
	政	伍 19.8	5.6	1.1	0.8	1.5	1.2	-
故 騏	性 能							
企 股	乾 鐰	性 点	良	Д	良	若 干 タック有り	タツク有り	タツク有り
7 1	ン B / .1	00 60	7 5	100	100	100		-
屈 曲	(φ ₁₃₀₈ 1.18	۵*) ۵	0~4	(Ç)	₩	©	~	
工業用ガソ	リン4号241	が	७~ ∪	ဖွ	6	©	0	△~×
o <u>童</u>	油 2 4 1	後後 〇	0~ 0	٥	©	0	0	△~×
耐 塩	水 性 7 日		Ø~O	©	©	0	Ō	۵